

Gel electrolyte and gel electrolyte cell

Publication number: CN1333579

Publication date: 2002-01-30

Inventor: SHINSHISEI SHIBUTANI (JP); YUSUKE SUZUKI (JP)

Applicant: SONY CORP (JP)

Classification:

- international: *H01B1/06; H01M10/40; H01M6/16; H01M6/18; H01B1/06; H01M10/36; H01M6/16; H01M6/18; (IPC1-7): H01M10/40; C07C69/96; C07C71/00; H01B1/12*

- European: H01M10/40B

Application number: CN20011022097 20010427

Priority number(s): JP20000132925 20000427

Also published as:

EP1150374 (A1)
US2001053485 (A)
JP2001313075 (A)

Report a data error here

Abstract not available for CN1333579

Abstract of corresponding document: EP1150374

A gel electrolyte in which nonaqueous electrolytic solution having a lithium-containing electrolyte salt dissolved in a nonaqueous solvent is gelled by a matrix polymer. The gel electrolyte includes a halogen substituted ethylene carbonate obtained by replacing one or more hydrogen atoms of ethylene carbonate by halogens. Since the halogen substituted ethylene carbonate (for instance, fluorinated ethylene carbonate) is extremely low in its reactivity with a negative electrode, a loss capacity is small so that it is very effective for obtaining a high capacity. Further, the halogen substituted ethylene carbonate has a melting point lower than that of ethylene carbonate, it can realize a large capacity with less deterioration of a low temperature performance than that of ethylene carbonate. Accordingly, a strength, a liquid retaining characteristic, a stability relative to the negative electrode, a battery capacity, a cyclic characteristic a load characteristic and a low temperature characteristic can be improved.

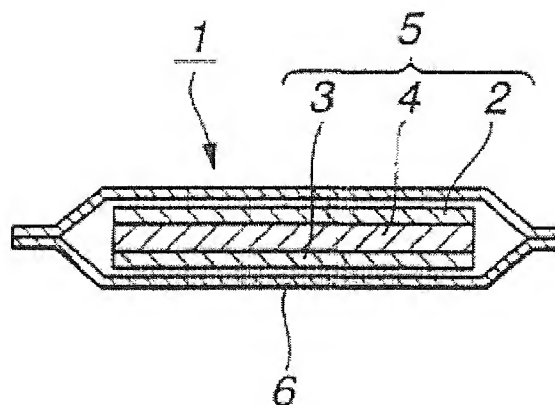


FIG.2

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/40

H01B 1/12 C07C 71/00

C07C 69/96

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01122097. X

[43] 公开日 2002 年 1 月 30 日

[11] 公开号 CN 1333579A

[22] 申请日 2001.4.27 [21] 申请号 01122097. X

[30] 优先权

[32] 2000.4.27 [33] JP [31] 132925/2000

[71] 申请人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 渋谷真志生 铃木祐辅

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 林柏楠

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 凝胶电解质与凝胶电解质电池

[57] 摘要

本发明涉及一种凝胶电解质,其中的非水电解质液中具有溶解于非水溶剂的含锂电解质盐,所述非水电解质溶液通过基质聚合物凝胶。该凝胶电解质中含有由卤素取代碳酸亚乙酯中的一个或多个氢原子所得的卤代碳酸亚乙酯。由于卤代碳酸亚乙酯(如氟化碳酸亚乙酯)与负极的反应性极小,因而能量损失小,所以对获得高容量非常有效。卤代碳酸亚乙酯比碳酸亚乙酯熔点低,所以比起碳酸亚乙酯来更能实现大容量,而低温性能下降很少。相应地,强度、蓄液性能、相对于负极的稳定性、电池容量、循环特性、负载特性和低温特性都能得到提高。

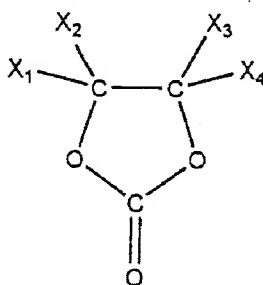
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种凝胶电解质，其中的非水电解质溶液中具有溶解于非水溶剂的含锂电解质盐，所述的非水电解质溶液通过基质聚合物胶凝，所述凝胶电解质中含有用卤素取代下述化学式 1 所示的碳酸亚乙酯中的一个或多个氢原子而获得的卤代碳酸亚乙酯。

[化学式 1]



(该式中， X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 中至少有一个是卤素原子，其余的为氢原子。)

2. 根据权利要求 1 的凝胶电解质，其中所述的卤素为氟。

3. 根据权利要求 1 的凝胶电解质，其中的非水溶剂是混合溶剂，包含一种或多种下述物质，即碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯和碳酸乙丁酯。

4. 根据权利要求 1 的凝胶电解质，其中所述的含锂电解质盐包含 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 和 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 中的至少一种或多种，并且所述的含锂电解质盐溶于非水溶剂中，从而使相对于非水溶剂的盐的浓度为 $0.4\text{mol/kg} \sim 1.7\text{mol/kg}$ 。

5. 根据权利要求 1 的凝胶电解质，其中使用重复包含了下述物质中至少一种的聚合物作为所述的基质聚合物，这些物质包括聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丙烯腈和聚甲基丙烯腈。

6. 根据权利要求 1 的凝胶电解质，其中所述的基质聚合物采用了共聚物，在该共聚物中，六氟丙烯相对于聚偏氟乙烯以基于单体重量比为 7.5% 或低于 7.5% 的比率与聚偏氟乙烯共聚。

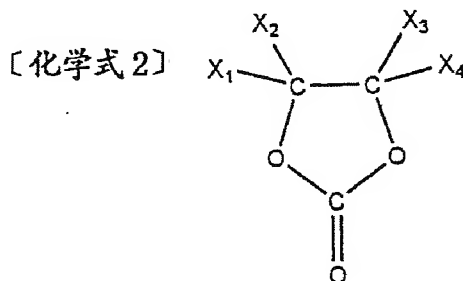
7. 一种凝胶电解质电池，包括：

负极，含有锂金属、锂合金、或掺杂和/或不掺杂锂的碳材料中的任何一种；

正极，含有由锂和过渡金属组成的复合氧化物；以及

凝胶电解质，介于所述负极和正极之间；

所述的凝胶电解质为这样一种类型：其中的非水电解质溶液中具有溶解于非水溶剂的含锂电解质盐，所述非水电解质溶液通过基质聚合物胶凝，并且所述凝胶电解质中含有用卤素取代下述化学式 2 所示的碳酸亚乙酯中的一个或多个氢原子而获得的卤代碳酸亚乙酯，



(该式中，X₁、X₂、X₃和X₄中至少有一个是卤素原子，其余的为氢原子。)

8. 根据权利要求 7 的凝胶电解质电池，其中所述的卤素为氟。

9. 根据权利要求 7 的凝胶电解质电池，其中所述的非水溶剂是混合溶剂，它含有一种或多种下述物质：碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯和碳酸乙丁酯。

10. 根据权利要求 7 的凝胶电解质电池，其中所述的含锂电解质盐包含 LiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃ 和 LiC(C₂F₅SO₂)₃ 中的至少一种或多种，并且所述的含锂电解质盐溶于非水溶剂中，从而使相对于非水溶剂的盐的浓度为 0.4mol/kg ~ 1.7mol/kg。

11. 根据权利要求 7 的凝胶电解质电池，其中使用重复包含了下述物质中至少一种的聚合物作为所述的基质聚合物，这些物质包括聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丙烯腈和聚甲基丙烯腈。

12. 根据权利要求 7 的凝胶电解质电池，其中所述的基质聚合物采用了共聚物，在该共聚物中六氟丙烯相对于聚偏氟乙烯以基于单体重量比为 7.5% 或低于 7.5% 的比率与聚偏氟乙烯共聚。

13. 一种凝胶电解质电池，包括：

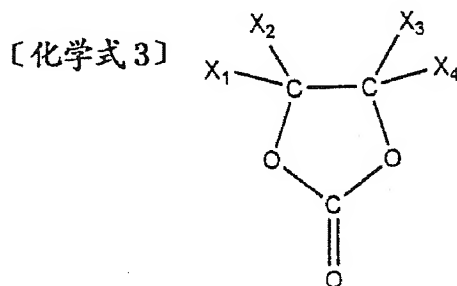
负极，含有锂金属、锂合金、或掺杂和/或不掺杂锂的碳材料中的任何一种；

正极，含有由锂和过渡金属组成的复合氧化物；

凝胶电解质，介于所述负极和正极之间；和

由层合膜构成的外壳材料,

其中, 所述的凝胶电解质为这样一种类型: 其中的非水电解质溶液中具有溶解于非水溶剂的含锂电解质盐, 所述非水电解质溶液通过基质聚合物胶凝, 并且所述凝胶电解质中含有用卤素取代下述化学式 3 所示的碳酸亚乙酯中的一个或多个氢原子而获得的卤代碳酸亚乙酯。



(该式中, X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 中至少有一个是卤素原子, 其余的为氢原子。)

14. 根据权利要求 13 的凝胶电解质电池, 其中所述的卤素为氟。

15. 根据权利要求 13 的凝胶电解质电池, 其中所述的非水溶剂是混合溶剂, 它含有一种或多种下述物质: 碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯和碳酸乙丁酯。

16. 根据权利要求 13 的凝胶电解质电池, 其中所述的含锂电解质盐包含 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 和 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 中的至少一种或多种, 并且所述的含锂电解质盐溶于非水溶剂中, 从而使相对于非水溶剂的盐的浓度为 $0.4\text{mol/kg} \sim 1.7\text{mol/kg}$ 。

17. 根据权利要求 13 的凝胶电解质电池, 其中使用重复包含了下述物质中至少一种的聚合物作为所述的基质聚合物, 这些物质包括聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丙烯腈和聚甲基丙烯腈。

18. 权利要求 13 的凝胶电解质电池, 其中所述的基质聚合物采用了共聚物, 在该共聚物中, 六氟丙烯相对于聚偏氟乙烯以基于单体重量比为 7.5% 或低于 7.5% 的比率与聚偏氟乙烯共聚。

说 明 书

凝胶电解质与凝胶电解质电池

该发明是关于凝胶电解质以及使用该电解质的凝胶电解质电池。在该凝胶电解质中，具有溶解于非水溶剂的含锂电解质盐的非水电解质溶液被基质聚合物胶结。

迄今为止，从工业化的观点来看，电池作为便携式电气设备的能源提供者占据了很重要的位置。为了使设备压缩和轻量化，有必要将电池做得轻巧并能有效利用设备空间。锂电池的能量密度和输出密度较大，非常适合上述需要。

在各种各样的电池中，最受欢迎的是具有高度结构灵活性的电池，或具有较大面积的薄片型电池和较小面积的薄卡片型电池。然而，根据现有方法采用金属罐作为外壳是很难制造出具有大面积的薄型电池。

为了解决上述问题，人们研究了使用有机/无机固态电解质的电池，或者采用高聚合物凝胶的凝胶电解质电池。由于电解质固定在电池中，固定电解质的厚度，因而在电极与电解质之间存在的粘结力可维持它们之间的接触。因此，不再需要用金属外壳密封电解质溶液，或在电池元件上加压。因此，可采用薄膜类型的外壳，并且可减小电池的厚度。

由于全固态电解质的离子导电率低，所以很难实际应用于电池上。因此，考虑到凝胶电解质会是一种有效的材料。已考虑采用由高聚物膜或金属薄膜组成的多层膜作为外壳。特别是由热封树脂层或金属薄片层组成的防潮多层膜为外壳材料的首选，这是考虑到密封结构能很容易由热封实现，并且多层膜本身强度高，气密性很好，与金属外壳相比更轻、更薄并更便宜。

但是，当凝胶电解质中的非水溶剂与基质聚合物不相容时，就不能形成凝胶电解质。此外，在采用膜作为电池外壳的情况下，在使用低沸点溶剂时，当电池置于高温环境下时，由于溶剂的蒸汽压力上升产生膨胀，因而存在着电池内部压力增加的危险。因此，溶剂要严格选择。

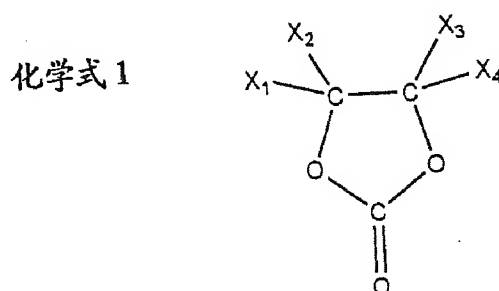
在锂离子电池中，使用了低沸点溶剂，如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯。因为这些材料粘度低，所以能有效地提高电解质在低温下的离子导电率。另外，因为它们与石墨负极的反应性很小，所以由溶剂减少和分解造成的容量损

失在最初充电时不会发生。但是，如上所述，因相容性和沸点的关系，溶剂的选择有限制，这些材料中很大部分不能用于采用多层膜作外壳的凝胶电解质电池。

作为电池的凝胶电解质的溶剂，碳酸亚乙酯 (EC)，碳酸亚丙酯 (PC) 以及类似的物质可作为高沸点的、不会发生这样的分解反应导致电池性能下降的材料而采用。因 EC 具有 38℃ 的高熔点，所以其低温下离子导电率下降。为了在不使用低粘度溶剂的情况下确保低温性能，有必要使用大量的 PC。然而，因 PC 与负极的石墨材料反应性高，所以使 PC 在充电时发生无用反应，从而导致电池容量下降 (能量密度下降)。为了避免电池容量下降，希望增加 EC 的应用。但是，为了确保低温性能，需要一种溶剂，其熔点低于 EC，并且其与负极的反应性非常小。

基于上述考虑提出了本发明。本发明的目的是提供一种高强度、蓄液性能优异、对负极有优良稳定性的凝胶电解质，并提供一种凝胶电解质电池，该电池使用了凝胶电解质，取得了令人满意的电池容量、循环特性、负载特性以及低温性能。

依据本发明的一个方面，提供了一种凝胶电解质，其中的非水电解质溶液中具有溶解于非水溶剂的含锂电解质盐，所述的非水电解质溶液通过基质聚合物胶凝，并且凝胶电解质中含有卤代碳酸亚乙酯，该物质是用卤素代替碳酸亚乙酯 (化学式 1) 中的一个或多个氢原子取得的。

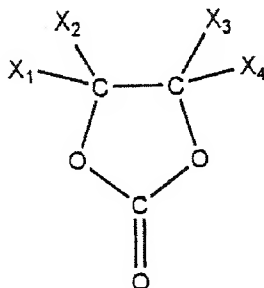


(该式中， X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 中至少有一个是卤素原子，剩余的为氢原子。)

再者，依据本发明的另一个方面，提供了一种凝胶电解质电池，包括：含有锂金属、锂合金、掺杂和/或不掺杂锂的碳材料三者中的任何一种的负极；含有包括锂和过渡金属的复合氧化物的正极，负极和正极之间为凝胶电解质，其中，凝胶电解质是这样一种类型：其非水电解质溶液被基质聚合物胶凝，所述的非水电解质溶液具有溶解在非水溶剂中的含锂电解质盐，并且凝胶电解质中含有卤代

的碳酸亚乙酯，该物质是用卤素代替碳酸亚乙酯（化学式 2）中的一个或多个氢原子取得的。

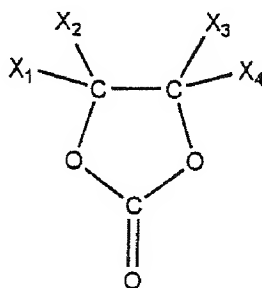
〔化学式 2〕



（该式中， X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 中至少有一个是卤素原子，剩余的为氢原子。）

再有，依据本发明的又一个方面，提供了一种凝胶电解质电池，包括：含有锂金属、锂合金、掺杂和/或不掺杂锂的碳材料三者中的任何一种的负极；含有包括锂和过渡金属的复合氧化物的正极；负极和正极之间为凝胶电解质以及由层合薄膜构成的外壳材料；其中，凝胶电解质为这样一种类型：其非水电解质溶液被基质聚合物胶凝，所述的非水电解质溶液具有溶解在非水溶剂中的含锂电解质盐，并且凝胶电解质中含有卤代碳酸亚乙酯，该物质是用卤素代替碳酸亚乙酯（化学式 3）中的一个或多个氢原子取得的。

〔化学式 3〕



（该式中， X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 中至少有一个是卤素原子，剩余的为氢原子。）

本发明的目的以及其它目的和优点将在结合附图所作的下列描述中变得更加清楚：

图 1 是本发明凝胶电解质电池的一种结构示例的平面示意图。

图 2 是凝胶电解质电池的剖视图。

现在来详细介绍本发明采用的凝胶电解质和凝胶电解质电池。

本发明的凝胶电解质电池的一种结构示例见图 1 和图 2。

该凝胶电解质电池 1 包括条状正极 2，与正极 2 相对的条状负极 3，正极 2

和负极3之间有凝胶电解质层4。在凝胶电解质电池1中，具有通过凝胶电解质层4层合的正极2和负极3并沿着纵向卷绕的卷绕电极体5用由绝缘材料制成的外壳膜6覆盖并密封。正极终端7与正极2相连，负极终端8与负极3相连。正极终端7与负极终端8置于开口密封件间，作为外壳膜6的边缘元件。

正极2中，包含正极活性材料的正极活性材料层在正极集流器的两个表面形成。采用例如金属薄片如铝箔作为正极集流器。

正极活性材料层的形成如下。比如说，首先，将正极活性材料、导电材料和粘结材料均匀混合，得到正极合剂，该正极合剂分散于溶剂中形成浆料。然后，用刮涂法或类似的方法将浆料均匀施于正极集流器上，在高温下干燥浆料将溶剂挥发掉，从而形成正极活性材料层。在这里，正极活性材料，导电材料，粘结材料和溶剂最好不论混合比例均匀分散。

这里，采用锂和过渡金属的复合氧化物作为正极活性材料，更具体地说，可用如 LiCoO_2 ， LiNiO_2 ， LiMn_2O_4 等作为正极活性材料。再者，也可用一部分过渡金属元素被另一种元素所取代的固溶体，如 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ， $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等。

又如使用碳材料或类似的材料作导电材料，聚偏氟乙烯等作粘结材料，N-甲基吡咯烷酮等作溶剂。

再者，正极2设有通过点焊或超声波焊接法与纵向另一端相连的正极终端7。正极终端7最好由金属薄片或网格材料组成。但是，应理解，正极终端也可以是由除了金属之外的电化学及化学稳定导电材料组成。例如，可用铝等作为正极终端7的材料。

正极终端7最好与负极终端8同方向。但是，应注意如果不发生短路和任何影响电池性能的麻烦，正极终端7可置于任何方向。若能进行电接触，正极终端7的连接位置以及安装正极终端7的方法并不限于上述实例。

另外，在负极3中，包含负极活性材料的负极活性材料层是在负极集流器的两个表面上形成的。采用例如金属薄片如铜箔等作为负极集流器。

负极活性材料层的形成如下。比如说，首先，将负极活性材料、所需要的导电材料和粘结材料均匀混合，得到负极合剂，该负极合剂分散于溶剂中形成浆料。然后，用刮涂法或类似的方法将浆料均匀施于负极集流器上，在高温下干燥浆料以挥发掉溶剂，从而形成负极活性材料层。在这里，负极活性材料，导电材料，粘结材料和溶剂最好不论混合比例均匀分散在溶剂中。

这里, 采用锂金属、锂合金、掺杂和/或不掺杂锂的碳材料作为负极活性材料。具体地说, 可采用石墨、非石墨化碳、可石墨化碳等作为掺杂和/或不掺杂锂的碳材料。可使用人工石墨或天然石墨如中间相碳 (mesophase carbon) 微粒, 碳纤维, 焦炭等作石墨。

例如, 粘结材料, 使用聚偏氟乙烯、丁苯橡胶等; 溶剂, 使用 N-甲基吡咯烷酮, 甲基乙基酮等。

再者, 负极 3 设有通过点焊或超声波焊接法与纵向另一端相连的负极终端 8。负极终端 8 最好由金属薄片或网格材料组成。但是, 应理解负极终端 8 也可以是由除了金属以外的电化学及化学稳定导电材料组成。例如, 可用铜、镍等作为负极终端 8 的材料。

负极终端 8 最好与正极终端 7 同方向。但是, 应注意如果不发生短路和任何影响电池性能的麻烦, 负极终端 8 可指向任何方向。若能进行电接触, 负极终端 8 的连接位置以及安装负极终端 8 的方法并不限于上述实例。

凝胶电解质包含非水溶剂, 电解质盐和基质聚合物。如下所述, 本发明的凝胶电解质电池 1 中的凝胶电解质含氟化碳酸亚乙酯。

非水溶剂, 可采用作为非水电解质溶液的非水溶剂使用的已知溶剂。具体地说, 例如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、 γ -丁内酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯、碳酸乙丙酯或用卤素取代这些碳酸酯的氢所得的溶剂等。

可只使用一种溶剂, 也可多种溶剂与规定成份混合使用。

含锂电解质盐, 可选用能溶于上述溶剂的类型的盐, 如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 和 LiClO_4 等。

含锂电解质盐的浓度, 溶剂中能溶解含锂电解质盐的各种浓度均可采用, 毫不困难。含锂电解质盐优选包含于非水溶剂中, 这样, 相对于非水溶剂, 锂离子浓度在 0.4mol/kg 与 1.5mol/kg 之间。当相对于溶剂的电解质盐的锂离子浓度超过 1.5mol/kg 时, 凝胶电解质电池 1 的低温性能以及循环特性就会下降。再者, 当相对于溶剂的电解质盐的锂离子浓度低于 0.4mol/kg 时, 就不能保证足够的电池容量。

用基质聚合物来胶凝非水电解质溶液, 其中上述电解质盐溶解于非水溶剂中。作为基质聚合物, 可例举重复包含聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、

聚丙烯腈和聚甲基丙烯腈中至少一种的聚合物。聚合物可单独使用，也可两种或多种混合使用。

特别地，作为基质聚合物，最好使用聚偏氟乙烯，或者六氟丙烯相对于聚偏氟乙烯以 7.5% 以下的单体重量比引入到聚偏氟乙烯中形成的共聚物。上述聚合物的数均分子量从 5.0×10^5 到 7.0×10^5 (500000 至 700000)，或重均分子量从 2.1×10^5 到 3.1×10^5 (210000 至 310000)。上述聚合物特性粘度范围从 1.7 到 2.1。

外壳膜 6 用来密封和包装卷绕的电极体 5，电极体 5 具有正极 2 和负极 3，正负极通过凝胶电解质层 4 层合，并且电极体 5 沿纵向卷绕。

该外壳膜由防潮绝缘的多层组成。如两层树脂膜间夹一层铝薄片。

在本发明的凝胶电解质电池中，凝胶电解质中含通过用卤素取代如氟化碳酸亚乙酯中的氢原子而获得的卤代碳酸亚乙酯。例如，凝胶电解质中加入氟化碳酸亚乙酯，使得凝胶电解质相对于负极的化学稳定性提高。然后，采用相对于负极的化学稳定性优异的凝胶电解质，以便提高凝胶电解质电池的初始充电和放电效率，并能获得高的电池容量。

再者，当氟化碳酸亚乙酯与相对于负极在化学稳定性上同样优异并能获得高电池容量的碳酸亚乙酯相比时，前者具有低至 20℃ 至 30℃ 的低熔点，所以前者在低温下的离子导电性高于碳酸亚乙酯。因此，采用氟化碳酸亚乙酯的凝胶电解质电池是一种具有优异的低温放电性能的电池。

再者，如上所述，采用轻质多层膜作为凝胶电解质电池的外壳也是优点之一。但是，当象锂离子二次电池使用普通液体一样使用低粘度溶剂时，万一电池的环境温度升高，由于沸点低，低粘度溶剂将会蒸发。因此，在采用多层膜作外壳的凝胶电解质电池中，存在着电池不良膨胀或溶胀的严重问题。

本发明的发明人发现通过往凝胶电解质中加入氟化碳酸亚乙酯，在不使用会导致电池膨胀的低沸点溶剂的情况下就能获得上述的高充电和放电效率的方法。

尽管上述卤代碳酸亚乙酯的数量范围不特别严格，但卤代碳酸亚乙酯在整个溶剂中的重量比占 80% 或低于 80% 较为理想，因为单氟代物质的熔点为 17℃，反式二取代物质的熔点约为 8℃，若低温性能比较重要，卤代碳酸亚乙酯最好为 50% 或低于 50%。为提高电池容量，卤代碳酸亚乙酯最少要达到 5% 或更

多, 10% 或更多比较理想。

如上所述, 由于本发明中的凝胶电解质含氟化碳酸亚乙酯, 因此, 其与石墨负极的反应性低于 EC 与石墨电极的反应性。当在锂离子电池中应用了氟化碳酸亚乙酯时, 就能制造出高初始充电和放电效率, 并且电池容量高、能量密度大的电池。而且, 由于氟化 EC 的熔点低于 EC, 因而也能确保电池的低温性能。

PC (碳酸亚丙酯) 在低温有较高的离子导电性, 但是它与负极的相互作用也大, 从而降低了电池的容量。然而, 就算加入大量的 PC, 氟化 EC (碳酸亚乙酯) 一样能确保高的充电和放电效率, 以及高的电池容量。因此, 就能提供这样的电解质, 即通过增加 PC 提高低温特性和大电流特性, 并能在宽的温度范围内实现优良的离子导电性。

在凝胶电解质电池 1 的凝胶电解质层 4 中可放置隔离片。隔离片置于凝胶电解质层 4 中, 以防止由于正极 2 与负极 3 之间接触而造成的内部短路。

另外, 在凝胶电解质电池 1 中, 树脂片 9 可放在外壳膜 6 与正极终端 7 和负极终端 8 分别接触的地方。树脂片 9 放在外壳膜 6 与正极终端 7 和负极终端 8 接触的地方, 这样, 能防止外壳膜 6 的毛边造成的短路, 并且提高了外壳膜 6 和正极终端 7 以及负极终端 8 间的结合性能。

再者, 上述实施方案中, 尽管凝胶电解质电池 1 采用了卷绕电极体 5, 该电极体具有条状正极 2 和条状负极 3, 正负极通过凝胶电解质层 4 层合并且电极体沿纵向卷绕。但本发明并不限于此, 也可采用正极通过凝胶电解质层与负极层合的层叠型电极体, 或者可采用一种非卷绕而是称作曲折折叠的 Z 形折叠型电极体。

上述凝胶电解质电池 1 的形状并不特限于圆柱形、矩形等, 它也可采用各种电池尺寸, 如薄型、大型等。

实施例

为认识本发明的效果, 制造了具有上述结构的凝胶电解质电池, 并在下述实施例中测定和评估其性能。

<试样 1>

首先, 用下述方法制造正极。

为了制造正极, 将 92wt% 的钴酸锂 (LiCoO_2), 3wt% 的粉状聚偏氟乙烯和 5wt% 的粉状石墨分散于 N-甲基吡咯烷酮中配成浆状正极合剂。然后, 将该正极合剂

均匀施于铝薄片的正反两面作为正极集流器。正极合剂在减压条件下于 100°C 干燥 24 小时, 形成正极活性材料层, 然后, 通过轧机轧压所得产物制成正极薄片。将正极薄片切割成 $50\text{mm} \times 300\text{mm}$ 的条状, 该条状薄片即作为正极。在未用活性材料的部分上焊接由铝条制成的导线。

接着, 以如下所述方式制造负极。

为了制造负极, 将 91wt% 的人工石墨和 9wt% 的粉状聚偏氟乙烯分散于 N-甲基吡咯烷酮中配成浆状负极合剂。然后, 将该负极合剂均匀施于铜薄片的正反两面作为负极集流器。负极合剂在减压条件下于 120°C 干燥 24 小时, 形成负极活性材料层, 然后, 轧压所得产物制成负极薄片。将负极薄片切割成 $52\text{mm} \times 320\text{mm}$ 的条状, 该条状薄片即作为负极。在未用活性材料的部分上焊接由镍条制成的导线。

然后, 在上述制造的正极和负极上形成凝胶电解质层。为形成凝胶电解质层, 首先, 将六氟丙烯以 6.9% 的比率与之共聚的聚偏氟乙烯、非水电解质溶液和碳酸二甲酯混合、搅拌、溶解, 获得溶胶态电解质溶液。

这里, 作为非水电解质溶液, LiPF_6 以 0.85mol/kg 的速率溶解于混合溶剂, 在该混合溶剂中, 碳酸亚乙酯 (EC)、单氟化碳酸亚乙酯 (F1-EC) 和碳酸亚丙酯 (PC) 按 4:2:4 的重量比混合。

然后, 将所获溶胶态电解质溶液均匀施于正极和负极表面。电解质溶液干燥, 挥发掉溶剂。这样, 就在正极和负极表面上形成了凝胶电解质层。

然后, 将具有凝胶电解质层 (形成在其两个表面上) 的条状正极和具有凝胶电解质层 (形成在其两个表面上) 的条状负极层叠在一起, 形成层叠体。层叠体进一步沿其纵向卷绕, 得到卷绕电极体。

最后, 该卷绕电极体装入由两层树脂膜间夹铝薄片制成的外壳膜中。外壳膜的外周边缘在减压下进行热封, 以密封住开口和外壳膜中的卷绕电极体。这时, 插入装好了树脂片正极终端和负极终端部分, 并由外壳膜密封的开口部分固定, 这样就完成了整个凝胶电解质电池。

<试样 2 至 52>

除了以表 1 至 8 所述的非水电解质溶液的成分 (溶剂组成、盐浓度、盐的种类、高聚物的种类) 来构成凝胶电解质溶液外, 按与试样 1 同样的方式来制取凝胶电解质电池。

在试样 50 中, 使用聚丙烯腈作基质聚合物。聚丙烯腈的分子量为 200000, EC、F1-EC、PC 和 LiPF_6 以 1:10:1 的重量比混合, 聚合物在 90°C 溶解。所获的溶胶电解质溶液以与试样 1 相同的方法用于电极, 然后逐渐冷却施用的电解质溶液至胶结。接着, 形成了凝胶电解质层的条状正极和条状负极通过由多孔聚烯烃制成的隔离片层合从而形成层叠体。进一步层叠体沿其纵向卷绕得到卷绕电极体。该卷绕电极体以与试样 1 相同的方式密封在外壳膜中。

试样 51 中, 以与试样 50 相同的方式用分子量 1000000 的聚环氧乙烷配成溶胶电解质溶液。试样 52 中, 用分子量 200000 的聚丙烯腈和分子量 180000 的聚甲基丙烯腈的混合物配成溶胶电解质溶液, 其它方面与试样 50 相同。

各表中, F2-EC 代表二氟化碳酸亚乙酯。

下列表 1 至 8 给出了试样 1 至 52 的非水电解质溶液的溶剂的组成。若电极的材料或电解质盐等不同于试样 1, 会在表中标示出来。若没有特别标明, 则为与试样 1 相同。

表 1

试样号	EC	F1-EC	PC
1	0.2	0.0	0.8
2	0.5	0.0	0.5
3	0.8	0.0	0.2
4	0.2	0.1	0.7
5	0.4	0.1	0.5
6	0.5	0.1	0.4
7	0.7	0.1	0.2
8	0.2	0.2	0.6
9	0.4	0.2	0.4
10	0.6	0.2	0.2
11	0.2	0.4	0.4
12	0.4	0.4	0.2
13	0.2	0.6	0.2

表 2

试样号	EC	F2-EC	PC
14	0.2	0.2	0.6
15	0.4	0.2	0.4
16	0.6	0.2	0.2
17	0.2	0.4	0.4
18	0.4	0.4	0.2

表 3

试样号	EC	F1-EC	DEC
19	0.2	0.2	0.6
20	0.4	0.2	0.4
21	0.6	0.2	0.2
22	0.2	0.4	0.4
23	0.4	0.4	0.2

表 4

试样号	EC	F1-EC	EMC
24	0.2	0.2	0.6
25	0.4	0.2	0.4
26	0.6	0.2	0.2
27	0.2	0.4	0.4
28	0.4	0.4	0.2

表 5

试样号	EC	F1-EC	DMC
29	0.2	0.2	0.6
30	0.4	0.2	0.4
31	0.6	0.2	0.2
32	0.2	0.4	0.4
33	0.4	0.4	0.2

表 6

试样号	EC	F1-EC	PC	LiPF ₆ 浓度 mol/kg
34	0.5	0.2	0.3	0.3
35	0.5	0.2	0.3	0.4
36	0.5	0.2	0.3	0.5
37	0.5	0.2	0.3	0.6
38	0.5	0.2	0.3	0.8
39	0.5	0.2	0.3	1.0
40	0.5	0.2	0.3	1.2
41	0.5	0.2	0.3	1.4
42	0.5	0.2	0.3	1.6
43	0.5	0.2	0.3	1.7
44	0.5	0.2	0.3	1.8
45	0.5	0.2	0.3	1.9

表 7

试样号	EC	F1-EC	PC	电解质盐
46	0.5	0.2	0.3	LiBF ₄
47	0.5	0.2	0.3	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂
48	0.5	0.2	0.3	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂
49	0.5	0.2	0.3	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃

表 8

试样号	EC	F1-EC	PC	基质聚合物
50	0.5	0.2	0.3	PAN
51	0.5	0.2	0.3	PEO
52	0.5	0.2	0.3	PMMA+PAN

对用上述方法制造的试样 1 至 52 的凝胶电解质电池的各种性能作了评价, 这些性能包括循环特性、初始充电和放电效率、低温放电性能、负载特性以及初始放电容量。

下述测定方法中, 1C 表示当电池额定容量放电 1 小时时所需的电流值。0.2C、0.5C 和 3C 分别表示电池的额定容量放电 5 小时、2 小时和 20 分钟时所需的电流值。

作为循环特性, 采用 4.2V 和 1C 的恒电流、恒电压充电, 3V 截止电压、1C 的恒电流放电来测定每个循环的放电容量的变化。这里, 测量了 300 次循环后的容量保持率, 80% 或更高比较好。目前, 300 次循环后 80% 的电量保持率是便携式电子设备通常要求的指标。

循环特性由下式表示:

$$\text{循环特性} = (\text{第 300 次循环的放电容量}) / (\text{第 5 次循环的放电容量}) \times 100 (\%)$$

测初始充电和放电效率, 进行 4.2V 和 0.1C 的恒电流、恒电压充电, 0.1C 的恒电流放电, 以及 3V 截止的初始充电和放电试验, 基于充电和放电时的电池容量值来评估初始充电和放电效率。若所获值太小, 则所用活性材料的浪费将增加。值为 88% 或高于 88% 为好。初始充电和放电效率由下式表示:

$$\text{初始充电和放电效率} = (\text{初始放电容量}) / (\text{初始充电容量}) \times 100 (\%)$$

作为低温放电特性, 评估在 -20℃ 下 0.5C 放电容量与 23℃ 下 0.5C 放电容量的比值。所得值为 40% 或高于 40% 较好。这个值等同于在约 -20℃ 的寒冷的地方用便携式电话或其它类似的设备打至少一次紧急电话所需的电池容量。

低温特性表示如下式:

$$\text{低温特性} = (-20^\circ\text{C 下 } 0.5\text{C 的放电容量}) / (23^\circ\text{C 下 } 0.5\text{C 的放电容量}) \times 100 (\%)$$

作为负载特性, 评定在室温下 3C 放电容量与 0.5C 放电容量的比值。所得

值等于或高于 80% 为好。由于便携式电话消耗脉冲放电能量，所以要求有大电流性能。80% 或高于 80% 的值才能满足便携式电话的要求。

负载特性由下式表示：

$$\text{负载特性} = (3C \text{ 放电容量}) / (0.5C \text{ 放电容量}) \times 100(\%)$$

表 9 至 16 列出了试样 1 至 52 的凝胶电解质电池的性能评估结果。这些性能包括循环特性、初始充电和放电效率、低温放电性能、负载特性和初始放电容量。

表 9

试样号	循环(%)	效率(%)	低温(%)	负载(%)
1	73	55	65	91
2	81	86	36	84
3	91	91	11	63
4	80	88	68	94
5	84	90	61	92
6	87	91	57	90
7	91	93	42	87
8	81	89	63	90
9	88	93	56	88
10	92	95	44	86
11	84	93	57	89
12	89	95	46	88
13	85	94	52	87

表 10

试样号	循环(%)	效率(%)	低温(%)	负载(%)
14	83	90	65	90
15	90	94	59	89
16	93	96	47	88
17	85	95	62	91
18	91	96	51	88

表 11

试样号	循环(%)	效率(%)	低温(%)	负载(%)
19	88	92	70	91
20	91	95	62	90
21	94	96	49	89
22	88	96	66	93
23	92	96	54	89

表 12

试样号	循环(%)	效率(%)	低温(%)	负载(%)
24	87	93	76	91
25	92	96	68	90
26	93	95	57	89
27	89	95	72	93
28	92	96	68	89

表 13

试样号	循环(%)	效率(%)	低温(%)	负载(%)
29	89	94	73	91
30	90	94	65	90
31	93	96	53	89
32	89	96	69	93
33	93	96	61	89

表 14

试样号	循环(%)	效率(%)	低温(%)	负载(%)
34	74	73	24	72
35	82	88	41	80
36	86	91	48	84
37	90	94	50	87
38	88	94	52	88
39	89	96	49	85
40	87	93	47	83
41	89	90	44	84
42	87	90	42	82
43	86	88	40	81
44	83	85	36	77
45	75	80	29	72

表 15

试样号	循环(%)	效率(%)	低温(%)	负载(%)
46	87	89	41	84
47	88	91	49	85
48	90	93	52	90
49	89	92	47	87

表 16

试样号	循环(%)	效率(%)	低温(%)	负载(%)
50	88	93	45	88
51	87	94	43	84
52	88	93	46	87

从表中可以发现, 使用碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的混合物作溶剂的凝胶电解质电池中, 凝胶电解质里加入了氯代碳酸亚乙酯, 因此充电、放电效率和电池

容量得到了大幅度的提高，而低温性能并不下降。再者，就算溶剂中加入了大量的碳酸亚丙酯，也能提高充电、放电效率和电池容量。

至于电解质盐的浓度，当相对于非水溶剂的锂离子浓度在 0.4mol/kg 至 1.0mol/kg 之间时，能获得较好的性能。当电解质盐的浓度超过 1.0mol/kg 时，低温特性和循环特性下降。再者，若电解质盐的浓度低于 0.4mol/kg 时，就不能保证足够的容量。又及，若使用亚氨盐，低温特性或电池容量就能提高。

由于本发明的凝胶电解质中含卤代碳酸亚乙酯（如氟代碳酸亚乙酯），所以凝胶电解质相对于负极的化学稳定性较高。这样，本发明的凝胶电解质电池使用了化学和电化学稳定性优异的凝胶电解质，就能实现电池容量、循环特性、负载特性和低温性能优异的电池。尤其是，本发明凝胶电解质电池在充电、放电效率和其放电容量上都较高。

具有上述优异性能的本发明的凝胶电解质电池将对有关便携式电子设备工业的进步作出极大的贡献。

01.05.11

说明书附图

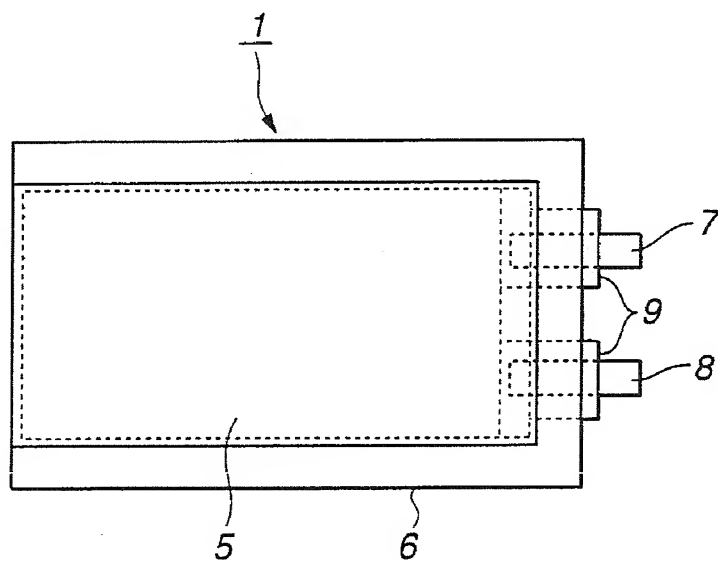


图 1

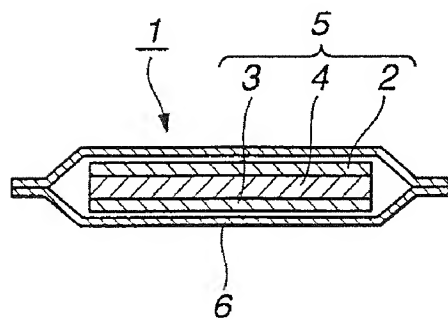


图 2